

(citation 1)

Japanese Patent Laid-Open Publication No. 2001-187,854
 Publication Date: July 10, 2001
 Application No.: H11-374,971 filed December 28, 1999
 Inventor: Tatsuma MIZUSHIMA
 Applicant: Kao Corporation

Title of the invention: Aqueous Ink for Ink-Jet Recording

(Claim 1)

An aqueous ink for ink-jet recording, comprising:
 (A) a polymer emulsion containing a colorant;
 (B) an amino acid compound;
 (C) at least one oxyalkylene compound selected from the group consisting of a compound containing an oxyethylene chain and a compound containing an oxypropylene chain; and
 (D) at least one surfactant selected from the group consisting of an anionic surfactant, a cationic surfactant, and an amphoteric surfactant.

(paragraphs 0001, 0008, 0009, 0012, 0025-0026, 0052, 0072-0078)

[0001]

[Technical Field of the Invention] The present invention relates to an aqueous ink for ink-jet recording. More particularly, it relates to an aqueous ink for ink-jet recording which can provide a high character grade and a high print density.

[0008] The aqueous ink of the present invention comprises an amino acid compound, an oxyalkylene compound, and a specific surfactant. Hence, after ejection, the specific surfactant, which enhances compatibility between the amino acid compound and the oxyalkylene compound, penetrates into plain paper prior to the others. As a result, the amino acid compound and the oxyalkylene compound in the ink precipitate on the surface of the plain paper, and the polymer emulsion containing a colorant remains on the paper surface. Accordingly, a particularly advantageous effect is provided, that high grade characters and a high printing density are achieved on plain paper.

[0009] Examples of the amino acid compound include glycine, glycyglycine, alkylglycine, L-alanine, valine, L-leucine, L-serine, L-cystine, L-methionine, L-asparagine, L-glutamine, L-phenylalanine, L-tyrosine, L-tryptophan, L-asparagine acid, L-glutamine acid, L-histidine, L-lysine, L-arginine, L-proline, and L-oxypoline. Of these, alkylglycine, which functions as a humectant, is particularly preferred. The alkylglycine may be a compound represented by the formula $R^1R^2NCH_2COOM$ (wherein R^1 and R^2 are independently a hydrogen atom or an alkyl group having 1-5 carbon atoms, M is a hydrogen atom, an alkali metal atom, an ammonium group or an

amino group). Examples of R⁴ and R⁵ include a methyl group, an ethyl group, a propyl group and an isopropyl group. As the alkali metal atom, a sodium atom or a potassium atom is preferred. Further, as the amino group, a monoethanol amino group, diethanol amino group or a triethanol amino group is preferred.

[0012] The amount of addition of the amino acid compound in the aqueous ink is 1-50 % by weight, preferably 5-30 % by weight, from the viewpoint of avoiding the polymer emulsion from causing kogation or defective ejection with respect to a print head, preventing increase in the ink viscosity which may result in decrease of ejection property, and preventing deterioration of drying property or smear resistance of a printed portion.

[0025] Examples of the surfactant include carboxylic anionic surfactants such as aliphatic monocarboxylic acids and N-acylsarcosine salts; sulfonic anionic surfactants such as dialkyl sulfosuccinate salts, alkane sulfonate salts, alkylbenzene sulfonate salts and N-methyl-N-acyltaurinate salts; sulfate anionic surfactants such as alkyl sulfates and polyoxyethylene alkylethersulfates; phosphate anionic surfactants such as alkyl phosphates, polyoxyethylene alkyletherphosphates; alkyl amine salt cationic surfactants; quaternary ammonium salt cationic surfactants; and amphoteric surfactants such as alkylbetaines, 2-alkyl-N-carboxymethyl-N-hydroxyethyl imidazolinium betain, and alkyldiethylene triaminoacetates. These may be used alone or in combination of two or more.

[0026] The amount of addition of the surfactant in the aqueous ink is 0.01-20 % by weight, preferably 0.1-10 % by weight, from the viewpoint of avoiding the polymer emulsion from producing kogation on a print head to cause defective ejection, preventing increase the viscosity of the aqueous ink which may result in decrease of ejection property, and preventing promotion of penetration of the aqueous ink into plain paper to cause decrease in print density.

[0052] The oil-based dye is not particularly limited, but examples include C.I. Solvent Black 3, 7, 27, 29, 34; C.I. Solvent Yellow 14, 16, 19, 56, 82; C.I. Solvent Red 1, 3, 8, 18, 24, 27, 43, 51, 72, 73; C.I. Solvent Violet 3; C.I. Solvent Blue 2, 11, 70; C.I. Solvent Green 3, 7; and C.I. Solvent Orange 2.

[0072]

[Table 1]

Production No.	1
Initial fed monomers (parts by weight)	methyl methacrylate (7) methacrylic acid (1) styrene macromer (1) silicone macromer (1) n-dodecylmercaptane (0.6)
Titrated Monomers (parts by weight)	methyl methacrylate (63) methacrylic acid (9) styrene macromer (9) silicone macromer (9) n-dodecylmercaptane (2.4)

Oil-based Dye
Neutralizing Base
(Note)

C.I. Solvent Black 3*¹
sodium hydroxide

*1: Oil Black 860 from Orient Chemical

[0073] Examples 1-5 and Comparative Examples 1-3

The anionic vinylpolymer emulsion obtained in accordance with production number 1 and components shown in Fig. 2 are mixed, and resultant dispersions are filtered through a filter having a pore size of 0.2 μm for removing contaminants and coarse particles to produce aqueous inks.

[0074] The inks are printed on copy paper (Xerox, 4024) by a bubble-jet printer (Canon, BJC-430J) and allowed to dry for 24 hours at a room temperature (about 25 °C). Thereafter, the character grade and the print density are evaluated by the following methods. The results are shown in Table 2.

(A) Character Grade

A: No bleed at all and very sharp edges.

B: No bleed and sharp edges.

C: Slight bleed and unsharp edges.

D: Bleed and rough edges.

[0075] (B) Print Density

Optical densities are measured with Macbeth densitometer (RD918). In practice, there is no problem if the optical density is 1.30 or greater.

[0076]

[Table 2]

Table 2		Aqueous Ink Composition (g)						Properties	
Examples		polymer emulsion	amino acid compound	oxyalkylene compound	surfactant	humectant	ion exchange water	character grade	print density
1	30	L-proline 10	PEG ^{*1} 10	sodium cetyl sulfate 0.5	GL ^{*5} 3	46.5	B	1.42	
2	30	sarcosine 10	PEG 10	sodium oleate 0.5	GL 3	46.5	A	1.48	
3	30	sarcosine 10	TEGME ^{*2} 10	sodium oleate 0.5	GL 3	46.5	A	1.45	
4	30	sarcosine 10	POECE ^{*3} 10	lauryldimethyl betaine 0.5	GL 3	46.5	A	1.38	
5	30	N,N,N-trimethyl glycine 10	DEGDE ^{*4} 10	lauryldimethyl betaine 0.5	GL 3	46.5	A	1.46	
Comparative Example 1	30	none	PEG 10	sodium cetyl sulfate 0.5	GL 3	56.5	C	1.22	
2	30	L-proline 10	none	sodium cetyl sulfate 0.5	GL 3	56.5	C	1.2	
3	30	L-proline 10	PEG 10	none	GL 3	47.0	D	1.05	

(Note)

*1: polyethylene glycol (MW: 1000)

*2: triethyleneglycol monomethylether

*3: polyoxyethylene (40 moles) cetyether (Blaumon CH340)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-187854
(P2001-187854A)

(43) 公開日 平成13年7月10日 (2001.7.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マークシート(参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y 4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平11-374971	(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22) 出願日	平成11年12月28日 (1999. 12. 28)	(72) 発明者	水島 龍馬 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所 内
		(74) 代理人	100095832 弁理士 細田 芳徳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用水系インク

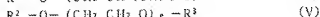
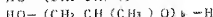
(57) 【要約】

【課題】 普通紙での文字品位に優れ、高印字濃度を与えるインクジェット記録用水系インクを提供すること。

【解決手段】 (A) 着色剤を含有するポリマーエマルジョン、(B) アミノ酸化合物、(C) オキシエチレン鎖を有する化合物及びオキシプロピレン鎖を有する化合物からなる群より選ばれた1種以上のオキシアルキレン化合物、並びに(D) 陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤及び両性界面活性剤からなる群より選ばれた1種以上の界面活性剤を含有してなるインクジェット記録用水系インク。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 着色剤を含有するポリマーエマルジョン、(B) アミノ酸化合物、(C) オキシエチレン鎖を有する化合物及びオキシプロピレン鎖を有する化合物からなる群より選ばれた1種以上のオキシアルキレン化合物、並びに(D) 陰イオン界面活性剤、陽イオン界*



(式中、a 及び b はそれぞれ4〜70の数、c は1〜50の数、d、e 及び f はそれぞれ1〜4の数、R¹ は炭素数1〜2の脂肪族基、R² 及び R³ はそれぞれ独立して炭素数1〜4の脂肪族基を示す)で表される化合物の1種以上である請求項1又は2記載の水系インク。

【請求項4】 着色剤を含有するポリマーエマルジョンがビニル系ポリマーエマルジョンである請求項1〜3い

ずれか記載の水系インク。

【請求項5】 着色剤が顔料又は疎水性染料である請求

項1〜4いずれか記載の水系インク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット記録用水系インクに関する。更に詳しくは、普通紙での文字品位に優れ、高印字濃度を与えるインクジェット記録用水系インクに関する。

【0002】

【従来の技術】耐水性が改善されたインクジェット記録用インクとしては、ラテックスが配合されたインク(特開昭55-18412号公報)、有色ポリマーラテックスを含有するインク(特開昭59-30873号公報)等のポリマーエマルジョンからなるインクが知られている。

【0003】しかしながら、ラテックスが配合されたインクは、ノズルの目詰まりを起こすという欠点があるのみならず、インクが吐出してもコピー用紙やサイクル用紙等の普通紙では繊維の隙間にラテックス粒子が沈み込むため、文字品位が悪く、印字濃度が十分に高くないという欠点がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、普通紙での文字品位に優れ、高印字濃度を与えるインクジェット記録用水系インクを提供することを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明の主旨は、(A) 着色剤を含有するポリマーエマルジョン、(B) アミノ酸化合物、(C) オキシエチレン鎖を有する化合

* 面活性剤及び両性界面活性剤からなる群より選ばれた1種以上の界面活性剤を含有してなるインクジェット記録用水系インク。

【請求項2】 アミノ酸化合物が、アルキルグリシンである請求項1記載の水系インク。

【請求項3】 オキシアルキレン化合物が、式：

(I)

(II)

(III)

(IV)

(V)

物及びオキシプロピレン鎖を有する化合物からなる群より選ばれた1種以上のオキシアルキレン化合物(以下、単にオキシアルキレン化合物という)、並びに(D) 陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤及び両性界面活性剤からなる群より選ばれた1種以上の界面活性剤(以下、単に界面活性剤という)を含有してなるインクジェット記録用水系インクに関する。

【0006】

【発明の実施の形態】アミノ酸化合物とオキシアルキレン化合物とは、完全に溶解させることができないため、水系インク中では均一に共存させることができない。これは、アミノ酸化合物とオキシアルキレン化合物とは相溶性が低いことに基づくものと考えられる。

【0007】ところが、アミノ酸化合物とオキシアルキレン化合物とを特定の界面活性剤とともに水系インク中に含有させた場合には、アミノ酸化合物とオキシアルキレン化合物を水系インク中に均一分散させることができる。この水系インクは、インクジェットプリンターのヘッド及びインクタンク内での保存安定性に優れており、しかも優れた吐出性を発現する。

【0008】また、本発明の水系インクには、アミノ酸化合物、オキシアルキレン化合物及び特定の界面活性剤が使用されていることにより、吐出後、アミノ酸化合物とオキシアルキレン化合物の相溶性を高めた特定の界面活性剤が先行して普通紙に浸透する。その結果、インク中のアミノ酸化合物とオキシアルキレン化合物が普通紙の表面に析出し、着色剤を含有するポリマーエマルジョンが紙表面に残留するので、高い文字品位及び高い印字濃度が普通紙に付与されるという格別顕著に優れた効果が発現される。

【0009】アミノ酸化合物としては、グリシン、グリシルグリシン、アルキルグリシン、L-アラニン、バリン、L-ロイシン、L-セリン、L-スチン、L-メチオニン、L-アスパラギン、L-グルタミン、L-フェニルアラニン、L-チロシン、L-トリプトファン、L-アスパラギン酸、L-グルタミン酸、L-ヒスチン、L-リシン、L-アルギニン、L-プロリン、

ル-オキシプロリン等が挙げられる。これらの中では、
 湿潤剤として作用するアルキルグリシンが特に好まし
 い。アルキルグリシンとしては、式： $R^4 R^5 NCH_2$
 $COOM$ (式中、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立して水
 素原子又は炭素数1～5のアルキル基、Mは酸素原子、
 アルカリ金属原子、アンモニウム基又はアミノ基を示
 す。但し、 R^4 及び R^5 は同時に酸素原子ではない)で
 表される化合物が挙げられる。 R^4 及び R^5 の例として
 は、メチル基、エチル基、プロピル基及びイソプロピ
 ル基等が挙げられる。アルカリ金属原子としては、ナトリ
 ウム原子及びカリウム原子が好ましい。また、アミノ基
 としては、モノエタノールアミノ基、ジエタノールアミ
 ノ基、トリエタノールアミノ基等が好ましい。
 【0010】アルキルグリシンの具体例としては、N-
 メチルグリシン (別名サリコニン)、N、N-ジメチル
 グリシン、N、N、N-トリメチルグリシン、N-エチ
 ルグリシン、N-プロピルグリシン等が挙げられ、これ*

及び

(式中、a 及び b はそれぞれ1～70の数、c は1～5
 0の数、d、e 及び f はそれぞれ1～4の数、 R^1 は炭
 素数1～22の脂肪族基、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立
 して炭素数1～4の脂肪族基を示す)で表される化合物
 の1種以上が挙げられる。

【0015】式(I)で表される化合物は、具体的に
 は、ポリエチレングリコールである。オキシエチレン鎖
 の付加モル数aは、普通紙での印字濃度を高める観点、
 及び水系インクの粘度が高くなりすぎて吐出性が低下す
 るのを回避する観点から、4～70が好ましく、10～
 50がより好ましい。

【0016】式(II)で表される化合物は、具体的に
 は、ポリプロピレングリコールであり、オキシプロピレン鎖
 の付加モル数bは、普通紙での印字濃度を高める観点、
 及び水系インクの粘度が高くなりすぎて吐出性が低下す
 るのを回避する観点から、4～70が好ましく、10～
 50がより好ましい。

【0017】式(III)で表される化合物において、 R^1
 としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロ
 ピル基、ブチル基、ヘキシル基等の1価の炭素数1～2
 2の脂肪族基が挙げられる。オキシエチレン鎖の付加モ
 ル数cは、1～50が好ましく、5～30がより好まし
 い。式(III)で表される化合物の具体例としては、エチ
 レングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコー
 ルモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピ
 ルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、

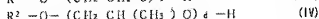
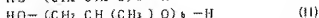
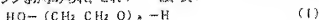
※らは、それぞれ単独で又は2種以上を混合して用いるこ
 とができる。

【0011】アミノ酸化合物の中では、L-プロリン、
 N-メチルグリシン及びN、N、N-トリメチルグリシ
 ンが好ましい。

【0012】水系インクにおけるアミノ酸化合物の含有
 量は、ポリマーエマルジョンがプリンターヘッドに焦げ
 つき、吐出不良を発生するのを回避する観点、及び水系
 インクの粘度が高くなり、吐出性が低下したり、印字部
 の乾燥性や耐擦過性が低下するのを防止する観点から、
 1～50重量%、好ましくは5～30重量%であることが
 望ましい。

【0013】オキシアルキレン化合物は、オキシエチレ
 ン鎖を有する化合物及びオキシプロピレン鎖を有する化
 合物からなる群より選ばれた1種以上である。

【0014】オキシアルキレン化合物の代表例として
 は、式：



ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレ
 ングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコ
 ールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコールモ
 ノメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノエチ
 ルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエー
 テル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシ
 エチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレ
 イルエーテル、ポリオキシエチレンベヘニルエーテル等
 が挙げられる。

【0018】式(II)で表される化合物の中では、トリ
 エチレングリコールモノメチルエーテル及びポリオキシ
 エチレンセチルエーテルが好ましい。

【0019】式(IV)で表される化合物、式(V)で表さ
 れる化合物及び式(VI)で表される化合物において、 R^2
 及び R^3 は、それぞれ独立して、メチル基、エチル基、
 プロピル基、ブチル基等の1価の炭素数1～4の脂肪族
 基である。式(IV)で表される化合物及び式(VI)で表さ
 れる化合物におけるオキシプロピレン鎖の付加モル数d及
 びfは、それぞれ1～4であることが好ましい。式
 (V)で表される化合物におけるオキシエチレン鎖の付加
 モル数eは、1～4であることが好ましい。

【0020】式(IV)で表される化合物としては、具体的
 には、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロ
 ピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリ
 コールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモ
 ノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチル

5

エーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、テトラプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラプロピレングリコールモノエチルエーテル、テトラプロピレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。

【0021】式(V)で表される化合物としては、具体的には、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジブチルエーテル等が挙げられる。それらの中では、ジエチレングリコールジエチルエーテルが好ましい。

【0022】式(VI)で表される化合物としては、具体的には、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジエチルエーテル、テトラプロピレングリコールジメチルエーテル、テトラプロピレングリコールジエチルエーテル等が挙げられる。

【0023】水系インクにおけるオキシアルキレン化合物の含有量は、ポリマーエマルジョンがプリンターヘッドに焦げつき、吐出不良を発生するのを回避する観点、及び水系インクの粘度が高くなり、吐出性が低下したり、印字部の乾燥性や耐擦消性が低下するのを防止する観点から、0.1～5.0重量%、好ましくは1～2.0重量%であることが望ましい。

【0024】界面活性剤として、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤及び両性界面活性剤からなる群より選ばれた1種以上が使用される。

【0025】界面活性剤の具体例としては、脂肪族モノカルボン酸塩、N-アシルサルコシン塩等のカルボン酸型陰イオン活性剤；ジアルキルスルホホウ酸塩、アルカンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、N-メチル-N'-アシルタウリン塩等のスルホン酸型陰イオン活性剤；アルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩等の硫酸エステル型陰イオン活性剤；アルキルリン酸塩等のリン酸エステル型陰イオン活性剤；アルキルアミン型陽イオン活性剤；第四級アモニウム型陽イオン活性剤；アルキルベタイン、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N'-ヒドロキシエチルイミダゾリウムベタイン、アルベルジエチレントリアミノ酢酸塩等の両性活性剤等が挙げられ、これらは単独で又

6

は2種以上を混合して用いることができる。

【0026】水系インクにおける界面活性剤の含有量は、ポリマーエマルジョンがプリンターヘッドに焦げつき、吐出不良を発生するのを回避する観点、及び水系インクの粘度が高くなり、吐出性が低下したり、水系インクが普通紙に浸透されるのが促進され、印字濃度が低下するのを回避する観点から、0.01～2.0重量%、好ましくは0.1～1.0重量%であることが望ましい。

【0027】なお、本発明における「着色剤を含有するポリマーエマルジョン」には、1. 着色剤が単独でエマルジョン中に分散している場合、及び11. 着色剤が、エマルジョン中のポリマー粒子中に含有されている場合の双方を意味する。これらの態様の中では、後者(11)の態様が、インクの分散安定性及び吐出安定性の観点から好ましい。

【0028】着色剤が単独でエマルジョン中に分散している分散体は、着色剤が顔料又は顔料性染料であって、該着色剤が分散剤によって水中に分散された水分散体、自己分散性処理が施された水分散体、又は水溶性染料を水中に溶解させた溶液である。

【0029】着色剤を含有するポリマーエマルジョンのポリマー成分としては、ビニル系ポリマーが好ましい。ビニル系ポリマーとしては、(a) アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル及びスチレン系モノマーからなる群より選ばれた1種以上のビニル系モノマーと、

(b) 塩生成基を有する重合性不飽和モノマーと、
(c) ビニル系モノマー及び塩生成基を有する重合性不飽和モノマーと共重合可能なモノマーとを含有するモノマー組成物を共重合させて得られたポリマーが好ましい。

【0030】ビニル系モノマーとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸i-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-アミル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル等々のアクリル酸エステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸i-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-アミル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、ポリエチレングリコールメタクリレート等のメタクリル酸エステル；及びスチレン、ビニルトルエン、2-メチルスチレン等のスチレン系モノマーが挙げられる。

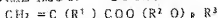
【0031】塩生成基を有する重合性不飽和モノマーとしては、塩生成基を有するカチオン性モノマー及び塩生成基を有するアニオン性モノマーが挙げられる。

【0032】塩生成基を有するカチオン性モノマーとしては、不飽和3級アミン含有モノマー、不飽和アンモニウム塩含有モノマー等が挙げられる。その好ましい例としては、N、N'-ジエチルアミノエチルアクリレート、

N—(N', N'—ジメチルアミノエチル)アクリルアミド、ビニルピリジン、2—メチル—5—ビニルピリジン等が挙げられる。

【0033】塩生成基を有するアニオン性モノマーとしては、不飽和カルボン酸モノマー、不飽和スルホン酸モノマー、不飽和リン酸モノマー等が挙げられる。その好ましい例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等が挙げられる。

【0034】ビニル系モノマー及び塩生成基を有する重合性不飽和モノマーと共重合可能なモノマーとしては、*10



(式中、R¹は水素原子又は低級アルキル基、R²はヘテロ原子を有しているもよい炭素数1〜30の2価の炭化水素基、R³はヘテロ原子を有しているもよい炭素数1〜30の1価の炭化水素基、pは1〜60の数を示す)で表されるモノマー等が挙げられ、それらのモノマーは単独で又は2種以上を混合して用いることができる。なお、それらのモノマーは、例示であり、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

【0035】水酸基含有モノマーとしては、2—ヒドロキシエチルアクリレート、3—ヒドロキシプロピルアクリレート、ポリエチレングリコール(n=2〜30)アクリレート、2—ヒドロキシエチルメタクリレート、3—ヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリエチレングリコール(n=2〜30)メタクリレート、ポリ(エチレングリコール(n=1〜15))・プロピレングリコール(n=1〜15)のアクリレート、ポリ(エチレングリコール(n=1〜15))・プロピレングリコール(n=1〜15)メタクリレート等が挙げられる。それらの中では、2—ヒドロキシエチルアクリレート及び2—ヒドロキシエチルメタクリレートが好ましい。

【0036】式(1)で表されるモノマーは、本発明の水系インクの出射安定性を高め、連続印字してもヨレの発生を抑制するという優れた効果を発現するものである。

【0037】式(1)で表されるモノマーの具体例としては、メトキシポリエチレングリコール(1〜30:式(1)中のpの値を示す。以下同じ)(メタ)アクリレート、メトキシポリテトラメチレングリコール(1〜30)(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレングリコール(1〜30)(メタ)アクリレート、(イソ)プロポキシポリエチレングリコール(1〜30)(メタ)アクリレート、ブトキシポリエチレングリコール(1〜30)(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(1〜30)(メタ)アクリレート、メトキシ(エチレングリコール・プロピレングリコール共重合)(1〜30、その中のエチレングリコール:1〜29)(メタ)アクリレート等が挙げられ、これらはそれぞれ単独で又は2種以上を混合して使用することができる。これらの中では、メトキシポリエチレングリコール

*アクリルアミド系モノマー、メタクリルアミド系モノマー、片末端に重合性官能基を有するシリコーンマクロマー、片末端に重合性官能基を有するスチレン系マクロマー、片末端に重合性官能基を有するポリエステルからなるポリエステル系マクロマー、片末端に重合性官能基を有するポリウレタンからなるポリウレタン系マクロマー、片末端に重合性官能基を有するポリアルキルエーテルからなるポリアルキルエーテルマクロマー、水酸基含有モノマー、式(1):

(1)

(1〜30)(メタ)アクリレートが好ましい。なお、本明細書における「(メタ)アクリレート」は、アクリレート又はメタクリレートを示す。また、「(イソ)プロポキシ」は、n-プロポキシ又はイソプロポキシを示す。

【0038】前記共重合可能なモノマーの中では、シリコーンマクロマー及びスチレン系マクロマーが好ましい。

【0039】モノマー組成物におけるビニル系モノマーの含有量は、ポリマーエマルジョンの分散安定性の向上及びインクジェットプリンターヘッドの焦げ付きの回避の観点から、1〜40重量%、好ましくは2〜20重量%であることが望ましい。

【0040】モノマー組成物における塩生成基を有する重合性不飽和モノマーの含有量は、ポリマーエマルジョンの分散安定性の向上及びインクジェットプリンターヘッドの焦げ付きの回避の観点から、2〜40重量%、好ましくは5〜20重量%であることが望ましい。

【0041】モノマー組成物におけるビニル系モノマー及び塩生成基を有する重合性不飽和モノマーと共重合可能なモノマーの含有量は、ポリマーエマルジョンの分散安定性の向上及びインクジェットプリンターヘッドの焦げ付きの回避の観点から、60〜90重量%、好ましくは70〜85重量%であることが望ましい。

【0042】なお、モノマー組成物には、必要により重合連鎖移動剤を含有されていてもよい。

【0043】ポリマーは、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の公知の重合法により、モノマー組成物を共重合させることによって得ることができる。これらの方法の中では、特に溶液重合法が好ましい。

【0044】溶液重合法を採用する際に使用される溶媒としては、エタノール、プロパノール等の脂肪族アルコール、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル等のエステル類；ベンゼン、トルエン等の芳香族溶剤等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0045】ポリマーの重量平均分子量は、後述の製造例1に準じてゲルパーミエーションクロマトグラフィー

で測定したときに、3000~50000 であることが、プリンタヘッドの焦げつきを回避する観点、並びに印刷後のインクの耐久性及び分散体の安定性の観点から好ましい。

【0046】着色剤としては、顔料及び疎水性染料を好適に使用することができる。着色剤として、顔料又は疎水性染料を用いた場合には、水溶性染料では発現させがたい印刷画像の耐水性、耐熱性等の画像堅牢性を高めることができるという利点がある。

【0047】顔料として、無機顔料及び有機顔料のいずれも使用することができる。また、必要により、それらに體質顔料を併用することもできる。

【0048】無機顔料としては、カーボンブラック、金属硫化物、金属硫酸物、金属塩化物等が挙げられる。これらの中では、黒色水系インクではカーボンブラックが好ましい。カーボンブラックとしては、フラーネブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等が挙げられる。

【0049】有機顔料としては、アゾ顔料、ジアゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、イソインドリノン顔料、ジオキサジノン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、チオインジゴ顔料、アンソラキノン顔料、キノフタロン顔料等が挙げられる。體質顔料としては、シリカ、炭酸カルシウム、タルク等が挙げられる。

【0050】なお、顔料を含有するポリマーエマルジョンを得る方法としては、ポリマーを有機溶媒に溶解させ、これに顔料、水、中和剤及び必要に応じて界面活性剤を加えて混練ペーストとした後、該ペーストを必要に応じて水で希釈し、有機溶媒を留去して水系にする方法等が挙げられる。

【0051】疎水性染料は、ポリマーエマルジョン中に含有させることができる染料であれば特に制限なく用いることができる。その例として、油性染料、分散染料、塩基性染料等が挙げられる。これらの中では、ポリマー微粒子中に良好に含有させることができることから、油性染料及び分散染料が好ましい。

【0052】油性染料としては、特に限定されるものではないが、例えば、C.I.ソルベント・ブラック3、7、29、34；C.I.ソルベント・イエロー14、16、29、56、82；C.I.ソルベント・レッド1、3、8、18、24、27、43、51、72、73；C.I.ソルベント・バイオレット3；C.I.ソルベント・ブルー2、11、70；C.I.ソルベント・グリーン3、7；C.I.ソルベント・オレンジ2等が挙げられる。

【0053】分散染料としては、特に限定されるものではないが、好ましい例としては、C.I.ディスパーズ・イエロー4、42、54、64、79、82、83、93、99、100、119、122、124、126、160、184；1、186、198、199、204、224、237；C.I.ディスパーズ・オレンジ13、29、31；1、33、49、54、55、66、73、118、119、163；C.I.ディスパーズ・レッド54、60、72、73、86、8

8、91、93、111、126、127、134、135、143、145、152、153、154、159、164、167；1、177、181、204、206、207、221、239、240、258、277、278、283、311、323、343、348、356、362；C.I.ディスパーズ・バイオレット33；C.I.ディスパーズ・ブルー56、60、73、87、113、128、143、148、154、158、165、165；1、165；2、176、183、185、197、198、201、214、224、225、257、266、267、287、354、358、365、368；C.I.ディスパーズ・グリーン6；1、9等が挙げられる。

【0054】疎水性染料は、ポリマーエマルジョンのポリマー粒子に効率よく含有させる観点から、有機溶媒に2g/L以上、好ましくは20~500g/L溶解させることが望ましい。

【0055】なお、疎水性染料を含有するポリマーエマルジョンは、公知の乳化法によって製造することができる。例えば、ポリマー及び疎水性染料を有機溶媒に溶解させ、必要に応じて中和剤を加えてポリマー中の塩生成基をイオン化し、これに水を加えた後、必要に応じて超音波乳化機を用いて乳化を行ない、その有機溶媒を留去して水系に転相することによって得ることができる。

【0056】ポリマーエマルジョン中における着色剤の量は、印字濃度及びポリマー微粒子への含有のさせやすさの観点から、ポリマーの固形分100重量部に対して5~90重量部、好ましくは10~400重量部であることが望ましい。

【0057】また、水系インク中におけるポリマーエマルジョンの固形分の含有量は、吐出安定性及び印字濃度の観点から、0.5~30重量%、好ましくは1~20重量%であることが望ましい。

【0058】ポリマーエマルジョンに含有されている着色剤を含有するポリマー粒子の平均粒径は、分散安定性の観点から、20~200nmであることが好ましい。

【0059】なお、アニオン性モノマーが共重合されたポリマーが使用されたポリマーエマルジョンを使用する場合には、水系インクにおける分散安定性を維持するため、陰イオン界面活性剤又は両性界面活性剤を用いることが好ましい。一方、カチオン性モノマーが共重合されたポリマーが使用されたポリマーエマルジョンを使用する場合には、水系インクにおける分散安定性を維持する観点から、陽イオン界面活性剤又は両性界面活性剤を用いることが好ましい。

【0060】水系インクは、着色剤を含有するポリマーエマルジョン、アミノ酸化合物、オキシアルキレン化合物及び特定の界面活性剤をそれぞれ適量で混合することにより、容易に調整することができる。

【0061】水系インクには、必要により、アミノ酸化合物以外にも、他の潤滑剤を含有させることができる。他の潤滑剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリ

コール、グリセリン等のグリコール類及び尿素、エチレン尿素、2-エピロドン、N-メチル-2-エピロドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、ホルムアミド等の含窒素化合物が挙げられる。これらの潤滑剤は、単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0062】また、水系インクには、必要により、本発明の目的が害されない範囲内で、消泡剤、pH調整剤、防腐剤、紫外線吸収剤、酸素吸収剤、キレート剤等の添加剤を含有させることができる。

【0063】

【実施例】製造例、各実施例及び各比較例における「%」及び「部」は、それぞれ特記がなければ、重量基準である。

【0064】製造例1【アニオン性ビニルポリマーエマルジョン】

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計及び窒素導入管を取り付けた反応容器に、重合溶媒としてメチルエチルケトン20部、重合性不飽和単量体として表1の「初期仕込モノマー」の欄に記載されているモノマー及び重合連鎖移動剤を仕込み、窒素ガス置換を十分に行なっ

た。

【0065】一方、滴下ロート中に、表1の「滴下モノマー」の欄に記載されているモノマー及び重合連鎖移動剤とメチルエチルケトン60部、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.2部を十分に窒素置換を行なった後に仕込んだ。

【0066】窒素雰囲気下、反応容器内の混合溶液を攪拌しながら65℃まで昇温し、滴下ロート中の混合溶液を3時間かけて徐々に滴下した。滴下終了から2時間経過後、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.1部をメチルエチルケトン5部に溶解した溶液を加え、更に65℃で2時間、70℃で2時間熟成させることにより重合体溶液を得た。

【0067】得られた共重合体溶液の一部を、減圧下、105℃で2時間乾燥させ、完全に溶媒を除去することによって単離し、標準物質としてポリスチレン、溶媒としてテトラヒドロフランを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより分子量を測定したところ、重量平均分子量が10000であった。

【0068】得られた固形分濃度55%の共重合体溶液100.1部に表1に示す油性染料40部とトルエン100部を加えて完全に溶解させ、攪拌下、表1に示す中亜塩基の30%水溶液100部を加えて共重合体中の塩生成基を一部中和し、イオン交換水150部を加えた後、減圧下60℃でメチルエチルケトン及びトルエンを完全に除去し、更に一部の水を除去することにより濃縮し、固形分濃度が20%の染料含有のアニオン性ビニルポリマーエマルジョンを得た。

【0069】得られたポリマーエマルジョンの平均粒径は、コールターカウンターN4（コールター社製、商品

名）を用いて測定した結果、105nmであった。

【0070】なお、表1中、スチレンマクロマー及びシリコンマクロマーとして、以下のものを使用した。

【0071】スチレンマクロマー：東亜合成（株）製、商品名：AN-6（スチレン・アクリロニトリル共重合マクロマー

シリコンマクロマー：チソ（株）製、商品名：FM-0711

【0072】

【表1】

製造例番号	1
初期仕込モノマー (重合部)	メタクリル酸メチル(7)
	メタクリル酸(1)
	スチレンマクロマー(1)
	シリコンマクロマー(1)
	n-ドデシルメルカプタン(0.6)
滴下モノマー	メタクリル酸メチル(63)
	メタクリル酸(9)
	スチレンマクロマー(9)
	シリコンマクロマー(9)
	n-ドデシルメルカプタン(2.4)
油性染料	C.I.ソルベントブラック3 [*]
中和塩基	水酸化ナトリウム

(注)

*1：オリエント化学工業（株）製、商品名：Oil Black 860

【0073】実施例1〜5及び比較例1〜3

製造例1で得られたアニオン性ビニルポリマーエマルジョンと、表2に示す成分とを混合し、得られた分散液を孔径0.2μmのフィルターによって濾過し、ゴミ及び粗大粒子を除去して水系インクを得た。

【0074】このインクを用い、バブルジェットプリンター（（株）キャノン製、型番：BJC-C430J）でコピー用紙（ゼロックス社製、品番：4024）に印刷し、室温（約25℃）で24時間自然乾燥させた後、文字品位及び印字濃度を下記の方法で評価した。その結果を表2に示す。

（A）文字品位

◎：にじみが全く見られず、エッジが極めてシャープである。

○：にじみがなく、エッジがシャープである。

△：僅かににじみがあり、エッジがシャープではない。

×：にじみがあり、エッジが凸凹となる。

【0075】（B）印字濃度

光学濃度をマクベス濃度計（マクベス社製、品番：RD918）で測定した。なお、光学濃度は、1.30以上であれば実用上、問題がない。

【0076】

【表2】

実施例番号	水系インクの組成 (g)					物性	
	ポリマ樹脂	7-メチル化合物	有機溶剤	界面活性剤	顔料	文字品位	印字濃度
1	30	1-ブチル	10	PEG-10	10	48.5	○
2	30	1-ブチル	10	PEG-10	10	48.5	◎
3	30	1-ブチル	10	PEG-10	10	48.5	◎
4	30	1-ブチル	10	PEG-10	10	48.5	◎
5	30	1-ブチル	10	PEG-10	10	48.5	◎
比較例1	30	なし	10	PEG-10	10	48.5	△
2	30	1-ブチル	10	なし	10	48.5	△
3	30	1-ブチル	10	PEG-10	10	48.5	×

(注) 1: ポリマ樹脂 (分子番号: 1000)
 2: 7-メチル化合物 (分子番号: 1000)
 3: 有機溶剤 (分子番号: 1000)
 4: 界面活性剤 (分子番号: 1000)
 5: 顔料

(発明の効果) 本発明の水系インクは、普通紙での文字品位に優れ、しかも高い印字濃度を与えるという優れた効果を奏する。

【0077】表2に示した結果から明らかなように、各実施例で得られた水系インクは、いずれも、普通紙において文字品位に優れ、しかも十分な印字濃度を有するものであることがわかる。

【0078】

【発明の効果】 本発明の水系インクは、普通紙での文字品位に優れ、しかも高い印字濃度を与えるという優れた効果を奏する。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 FC01
 2H086 BA21 BA53 BA55 BA56 BA59
 4J039 AD03 AD09 AD10 AD12 AD13
 AD14 AD20 AD22 AD23 AE07
 BA04 BA10 BA13 BA18 BA29
 BC07 BC09 BC12 BC13 BC16
 BC19 BC33 BC39 BC51 BC54
 BC56 BC60 BE01 BE05 BE07
 BE08 BE22 CA06 EA15 EA16
 EA17 EA19 EA20 EA21 EA42
 GA24

*4: diethyleneglycol diethylether

*5: glycerol

[0077] As may be understood from the results shown in Table 2, the aqueous ink of each of the examples exhibits an excellent character grade on plain paper, and also has a sufficient print density.

[0078]

[Effects of the Invention] The aqueous ink of the present invention provides excellent advantages that it exhibits an improved character grade on plain paper and also provides a high print density.

